

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

KRISTINA GÖDEL

**ELEMENTNI SASTAV UGLJENA, PEPELA, VODE I
BILJAKA LABINŠTINE ONEČIŠĆENIH
VISOKOSUMPORNIM RAŠKIM UGLJENOM**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2019

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Kristina Gödel

**ELEMENTNI SASTAV UGLJENA, PEPELA, VODE I
BILJAKA LABINŠTINE ONEČIŠĆENIH
VISOKOSUMPORNIM RAŠKIM UGLJENOM**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar/magistra geologije zaštite okoliša

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

Zagreb, 2019

Ovaj diplomski rad izrađen je na Geološkom odsjeku Prirodoslovno – matematičkog fakulteta pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Gordane Medunić na Mineraloško – petrografskom Zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, te na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom neposredne voditeljice dr. sc. Željke Fiket . Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra geologije zaštite okoliša.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Gordani Medunić na pruženoj podršci, savjetima i strpljenju tijekom osmišljavanja i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Željki Fiket na pomoći i savjetima koji su mi pomogli prilikom istraživačkog dijela diplomskog rada.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

ELEMENTNI SASTAV UGLJENA, PEPELA, VODE I BILJAKA LABINŠTINE ONEČIŠĆENIH VISOKOSUMPORNIM RAŠKIM UGLJENOM

Kristina Gödel

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10000 Zagreb, te na Institutu Ruđer Bošković (IRB), Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb.

Sažetak: Područje Labina bilo je više od dva stoljeća središte hrvatskog rudarstva, metaloprerađivačke industrije i proizvodnje električne energije na ugljen. Lokalni sumporom bogati Raški ugljen jedinstven je u svjetskim razmjerima u usporedbi s drugim vrstama ugljena zbog iznimno visokih vrijednosti organskog sumpora, do 11%. On je korišten u termoelektrani Plomin tijekom razdoblja 1970.-2000. Nakon toga je zamijenjen uvoznim niskosumpornim ugljenom. U ovom radu prikazane su razine S, Se, V, U, Hg, Sr, Cd, Cr, Pb, Cu i Zn u dva tipa ugljena, njihovih pepela, morske vode i biljnih (djetelina, gljive i lišće) uzoraka prikupljenih s područja grada Labina, dok su sulfat izmjeran u površinskoj vodi. Njihove su razine uspoređene s relevantnim zakonodavnim i objavljenim podacima s različitih svjetskih lokaliteta. Analiza podataka protumačena je u kontekstu prošlih i nedavnih aktivnosti izgaranja ugljena.

Ključne riječi: Raški ugljen, potencijalno toksični elementi, sulfati

Rad sadrži: 34 stranice, 13 slika, 4 tablice, 51 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić, prof. dr. sc. Damir Bucković, mr. sc. Dražen Kurtanjek, v. pred.

Datum završnog ispita: 25.09.2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

ELEMENT COMPOSITION OF COAL, ASH, WATERS AND PLANTS OF LABIN AREA POLLUTED WITH SUPERHIGH-ORGANIC- SULPHUR RAŠA COAL

Kristina Gödel

Thesis completed in: Thesis completed in: Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb , and Ruđer Bošković Institute (IRB), Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

Abstract: The Labin city area has represented the major Croatian coal mining, metal industry, and coal-fired electricity centre for more than two centuries. The domestic superhigh-organic-sulphur (SHOS) Raša coal is a unique variety compared to other coal types worldwide, based on its highest organic sulphur values, up to 11%. It was utilised in the Plomin coal-fired power plant during the period 1970–2000.. Afterwards, it was replaced by an imported low-S coal. This thesis elaborates levels of S, Se, V, U, Hg, Sr, Cd, Cr, Pb, Cu, and Zn in two coal types, their bottom ash, seawater, and plant (clover, mushroom, and foliage) samples collected from the Labin City area, while the sulphate was measured in surface stream water. Their levels are compared with relevant legislative as well as the published data from different world localities. Data analysis was interpreted in the context of past and recent coal combustion activities.

Keywords: Raša coal, potentially toxic elements, sulfates

Thesis contains: 34 pages, 13 figures, 4 tables, 51 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Geological Institute, PMF

Supervisor: Associate professor dr. sc. Gordana Medunić

Reviewers: Associate professor dr. sc. Gordana Medunić, Full professor prof. dr. sc. Damir Bucković, Senior lecturer mr. sc. Dražen Kurtanjek

Date of the final exam: 25.09.2019.

Popis kratica:

A	- pepeo ugljena s niskim udjelom sumpora
A (SHOS)	- pepeo ugljena s visokim udjelom sumpora
A (world)	- svjetske referentne vrijednosti za ugljeni pepeo
C	- uvozni ugljen s niskim udjelom sumpora
C (world)	- svjetske referentne vrijednosti za ugljen
m.n.v.	- nadmorska visina
PPP	- termoelektrana Plomin
SHOS	- ugljen s visokim udjelom sumpora (eng. <i>super-high-organic-sulfur</i>)
SW	- uzorci vode
Š	- Štrmac

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Literaturni pregled	2
2.1.	Područje istraživanja	2
2.2.	Litostratigrafski prikaz područja istraživanja	3
2.3.	Klimatološka obilježja.....	6
2.4.	Hidrogeološka obilježja.....	7
2.5.	Geokemijske značajke ispitivanih elemenata	8
3.	Materijali i metode	11
3.1.	Uzorci	11
3.2.	Analitičke metode.....	13
4.	Rezultati.....	17
4.1.	Usporedba raspodjele elemenata u ugljenu i pepelu.....	17
4.2.	Usporedba po elementima A SHOS i relevantnih studija	20
4.3.	Rezultati ispitivanja uzoraka površinske vode na sulfate	21
4.4.	Usporedba vrijednosti elemenata i literaturnih propisa za bilje, gljive i morsku vodu ..	21
4.5.	Kendall Tau korelacijska analiza za A (SHOS)	22
5.	Rasprava	23
5.1.	Usporedba raspodjele potencijalno toksičnih elemenata u ugljenu i pepelu.....	23
5.2.	Usporedba koncentracija A (SHOS) s dosadašnjim istraživanima	25
5.3.	Korelacijska analiza A (SHOS).....	26
5.4.	Geokemija morske i površinske vode, bilja i gljiva	27
6.	Zaključak	29
7.	Literatura	30

1. Uvod

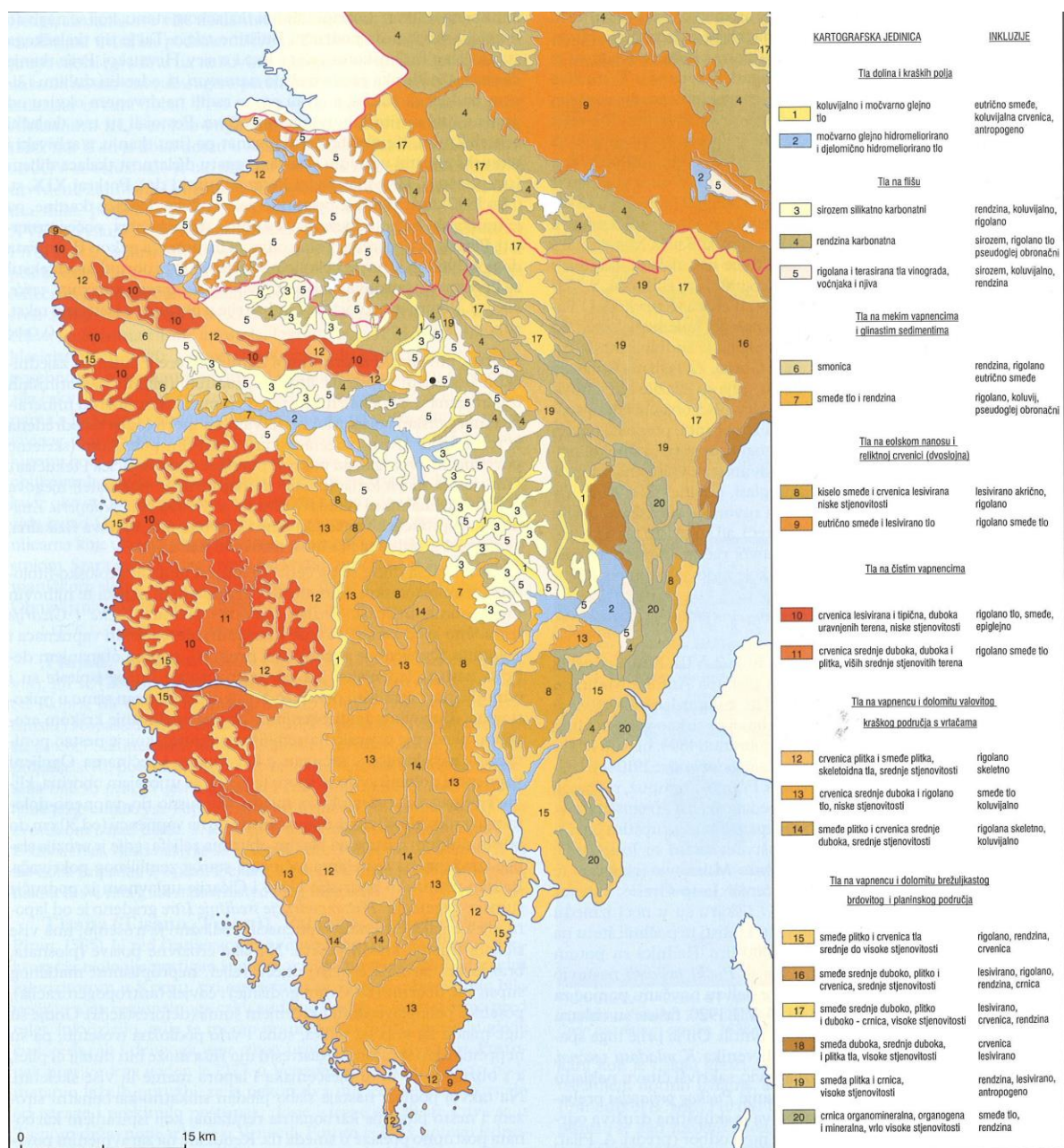
Ugljen je jedan od najkompleksnijih materijala nastalih biološkim i geološkim procesima. Sastoji se od organske tvari, vode, ulja, metana, brojnih elemenata u tragovima i njihovih minerala. Nastaje procesom karbonizacije u kojem se biljna tvar prekrivena sedimentom transformira do ugljena. Prema podacima Ujedinjenih naroda za 2015. godinu ukupna svjetska opskrba energijom je porasla za 60% u odnosu na 1990., glavnina energije dobivena je iz fosilnih goriva od čega 30% iz nafte, a 29% iz ugljena. Korištenje ugljena za dobivanje energije ostavlja negativan utjecaj na okoliš. Ugljeni niske kvalitete sadrže visoke koncentracije sumpora i ostalih potencijalno toksičnih elemenata. Na području Labina i okolice u razdoblju do 2000. godine razvila se teška industrija koja je za dobivanje energije koristila lokalni Raški ugljen koji spada u visokosumporni ugljen (eng. SHOS) sa sadržajem sumpora do 11% i visokim koncentracijama elemenata u tragovima.

Posebno mjesto u klasifikaciji ugljena zauzima ugljen s izuzetno visokim udjelom sumpora 4-11%. Takvih ugljena je vrlo malo u svijetu i može ih se naći na specifičnim lokacijama u Australiji, Kini i kod nas u Raši (Istra). Sumpor u toj vrsti ugljena uglavnom je organski što znači da je dio strukture ugljena i ne može se ukloniti fizikalnim metodama. Većina ugljena koji se danas koriste sadrže 0,50 do 5,00% sumpora (Rađenović, 2004). Izgaranjem ugljena dolazi do ispuštanja stakleničkih plinova i raspršenja pepela koji u sebi nose mnoge spojeve i elemente koji mogu negativno utjecati na okoliš. Cilj ovog rada je 1) odrediti razlike koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u različitim uzorcima, 2) usporediti rezultate s referentnim vrijednostima iz literature i 3) odrediti moguće posljedice na okoliš. Svrha je upoznavanje s geokemijskim i statističkim metodama istraživanja okoliša.

2. Literaturni pregled

2.1 Područje istraživanja

Područje istraživanja je radijus od 10 km oko grada Labina. Labin je geografski smješten na jugoistoku Istarskog poluotoka koji se prostire na površini nešto manjoj od 3500 km^2 . Na tom području prostiru se i najdublji dijelovi ugljenonosne sinklinale na predjelu od Raše do Labina kao i većina ugljenokopa. Vrijeme nastanka sinklinale je početak „tercijara“. Razvitkom ugljenokopa na tom području došlo je do razvitka teške industrije koja je koristila taj ugljen. Korištenjem Raškog ugljena zbog njegovih specifičnih svojstava moglo je utjecati na promjene u pedološkoj i hidrološkoj slici šireg područja. Pedološki gledano Istra se grubo dijeli na tri cjeline bijelu, sivu i crvenu (Slika 1). Gornji dio Istarskog poluotoka na području Učke i Ćićarije obuhvaća Bijela Istra sastavljena od izdignutih krednih i paleogenskih vapnenaca, te dolomita na kojima ponegdje nalazimo nakupine tla na klastitima. Siva Istra pripada središnjem dijelu poluotoka koji je zapravo depresija zapunjena najvećom fliškom cjelinom u Hrvatskoj pa joj je jedan od naziva i Flišna Istra. Sastavljena je od pelitnoga silikatno-karbonatnog materijala s različitim omjerima pješčenjaka i vapnenaca. Zbog vodonepropusnosti fliša je došlo do snižavanja terena erozijom. Crvena Istra na jugozapadnom i zapadnom predjelu sastavljena od relativno dubokoga tla visoke plodnosti.

Slika 1 Karta raspodjele tla u Istri (izvor: <http://www.istra-istria.hr/>)

2.2 Litostratigrafski prikaz područja istraživanja

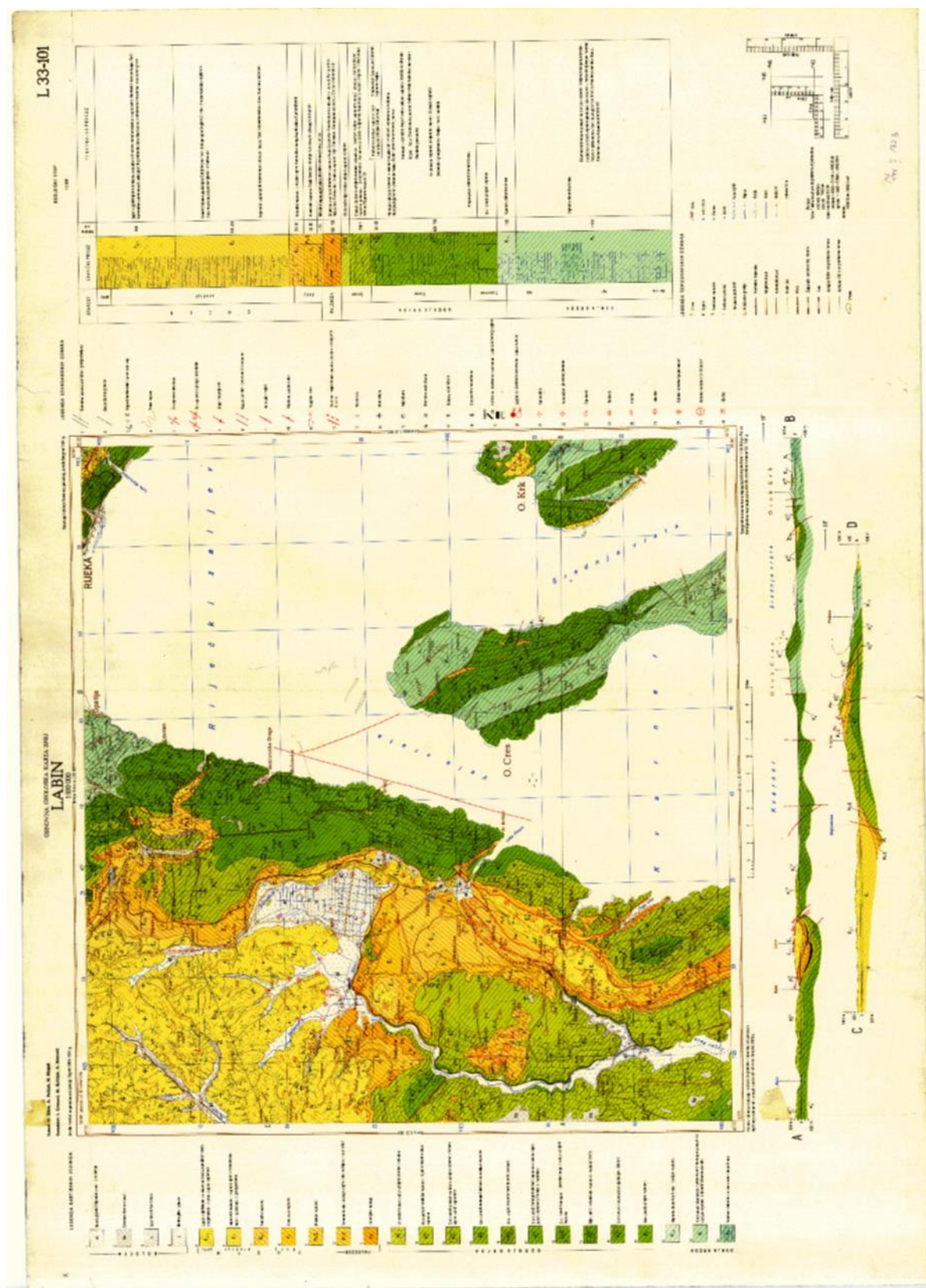
Istra se nalazi na sjeverozapadnom djelu Jadranske karbonatne platforme. Sastavljena je od plitkovodnih karbonatnih naslaga koje se mogu vidjeti na površini a starost im je u rasponu od srednje jure do paleogena (Slika 2).

Formacija Gornji Humac nalazi se na području juga i jugoistoka poluotoka Istre. Dobila je naziv po Gornjem Humcu na otoku Braču. Na Istarskom poluotoku prostire se od Medulina, preko Kvarnera i okolice Raše, a prema sjeveru do ruba panonskog bazena, djelom na Labinskom području i zapadno od Male Učke. Formacija sadrži različite tipove vapnenaca (madston, vekston-pekston, grejnston, floutston-radston), zavisno o lokaciji unutar formacije nalazimo različite omjere rudista, algi i bentičkih foraminifera. Debljina slojeva je između 20 - 50 cm, a u nekim dijelovima moguće je naći i masivne blokove. Boja vapnenaca je sivo-smeđa do bijela.

Područje kojim se protežu Liburnijske naslage nalazi se od Raše do Labina, na prostoru s kojega su prikupljeni uzorci. Na ovome području naslage su sastavljene od breča, konglomerata i ugljena, koji zauzimaju 100-150 m. Breče se sastoje od podinskih gornjokrednih vapnenaca koji se kasnije prožimaju s paleogenskim ulomcima. Na breče dolaze tamni, pločasti vapnenci s lećama sedimentnih breča i ugljenovitih vapnenaca. Od fosila ovdje možemo naći puževe *Stromatopsis* i *Cosinia*, školjkaša *Cyrena*, bentičke foraminifere miliolide, alveoline i orbitoline (paleocen). Slojevi ugljena su uglavnom debljine do 3 m, a na nekim dijelovima imamo i do 100 slojeva. Na prostoru Labina nalaze se slojevi koji sadrže do 15 m čistoga ugljena.

Foraminiferski vapnenci se prostiru se u smjeru sjeverozapad-jugoistok kroz Istarsku županiju od Umaga do Raše. Nema jasne podjele na miliolidne, alveolinske i numulitne vapnence. Uslojenost može biti dobra, ali ima predjela sa masivnim paketima. Starost je donji i srednji eocen.

Prijelazne naslage se pojavljuju u Labinskom, Pazinskom i Plominskome bazenu, kontinuirano u izdvojenoj jedinici. Te naslage općenito ukazuju na produbljivanje okoliša i taloženje klastičnih naslaga. U njima se nalaze slojevi s rakovicama i globigerinama, laporovitim vapnencima i vapnenim laporima. Zelenkastu boju im daju zrna glaukonita. Debljina ovoga sloja je oko 80 m.



Slika 2 Osnovna geološka karta SFRJ - List Labin

Eocenski klastiti i fliš prostiru se uglavnom na sjeveroistočnom i središnjem djelu Istre i čine neformalnu litostratigrafsku jedinicu. Fliš sastavljen od breča, konglomerata, lapora,

pješčenjaka i brečokonglomerata na nekim mjestima može sadržavati debele slojeve vapnenačkih breča i pješčenjaka koji su vrlo otporni na eroziju. U laporima se nalaze različite vrste planktonskih foraminifera kao što su *Turborotalia centralis*, *Globorotalia spinulosa*, vapnenačkih foraminifera *Nodosaria*, *Lagenide*. Sadrže i teške minerale biotit, epidot, klorit, glaukofan, turmalini i neke druge. Debljina ovoga sloja može varirati od nekoliko centimetara do 50 m. U pješčenjacima se nailazi na kvarckalkarenit i kvarckalksilit. Karbonatna zrna su od bentičkih foraminifera i algi, od minerala nalaze se feldspati, muskovit, biotit, klorit, granati, cirkoni. Debljina ovih slojeva je do 2,2 m.

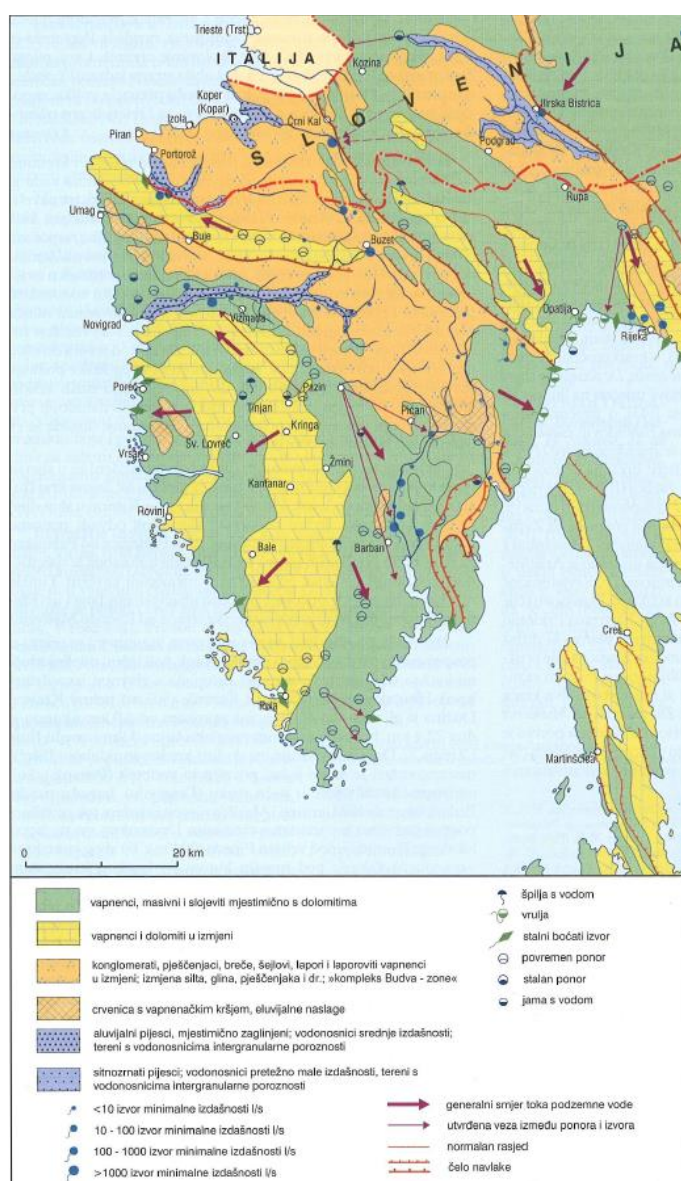
Terra rossa je vrsta zemlje crvenice karakteristična za krška područja na kojima imamo intenzivno kemijsko trošenje karbonata oborinskim padalinama u razdoblju emerzije na kraju eocena. Velik dio crvenice transportiran je nekada i na veće udaljenosti. Debljina je najčešće 0,5-1 m, ali može biti i znatno veća kada ispunjava udubljenja. Jedno od bitnih svojstava ovakve zemlje je da dugo zadržava vlagu što ju čini pogodnom za uzgoj poljoprivrednih kultura.

2.3 Klimatološka obilježja

Istra klimatološki spada u područje sredozemne klime uz obalu do umjereno kontinentalne klime u unutrašnjosti poluotoka (Filipčić, 2001). To je posljedica njenog geografskog položaja. Prosječna godišnja temperatura je 13-14°C, a godišnji prosjek oborina se kreće od 800 mm na jugu poluotoka do 2500 mm u planinskim predjelima. Jadransko i Sredozemno more ublažavaju utjecaj vrućeg zraka sa sjevera Afrike. Iz smjera zapada i sjeverozapada dolazi topli i vlažan zrak s Atlantika. Suh i hladan zrak dolazi burom preko Alpa i Dinarida. Köppenova klasifikacija Istru karakterizira klimama C razreda. To je umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom Cfa i umjereno topla vlažna klima s toplim ljetom Cfb (Šegota i Filipčić, 1996). Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda na istraživanom području oko Labina dominantan je sjeveroistočni vjetar (Medunić i sur., 2016b) koji nosi plinove i prašinu iz postrojenja termoelektrane Plomin prema gradu Labinu smještenom na visoravni od 200-300 m.n.v.

2.4 Hidrogeološka obilježja

Istarski poluotok ima složeni hidrološki sustav. Geološki gledano uglavnom nailazimo na jurske, kredne i paleogene naslage koje tvore krš, sastavljen od karbonata i klastita (Slika 3). To je područje velikog broja ponornica, rijeka koje kasnije izvire na hipsometrijski nižim tipično krškim izvorima, priobalnim izvorima ili vruljama nedaleko od obale. Istra se grubo dijeli na tri glavna drenažna područja: sliv rijeke Mirne, sliv rijeke Raše i Boljunčice, te sliv južne i zapadne obale Istre.



Slika 3 Hidrogeološka karta Istre (izvor: www.istra.lzmk.hr/userfiles/image/slike_istra/Hidrogeološka-karta.gif)

2.5 Geokemijske značajke ispitivanih elemenata

Onečišćenjem tla smatra se prisutnost elemenata u koncentracijama koje mogu štetiti ljudskom zdravlju ili okolišu te onemogućiti neku od regularnih funkcija tla. Prirodnim putem tla mogu biti onečišćena samim svojim nastankom, trošenjem matične stijene bogate nekim od štetnih elemenata, a antropogeno različitim ljudskim aktivnostima kao što su poljoprivredna proizvodnja, urbanizacija, industrijalizacija, rudarenje (Lončarić i sur., 2012). Na području Labina i okolice se kroz povijest razvijala raznolika teška industrija koja je mogla negativno utjecat na okoliš i omogućiti biodostupnost kemijskih elemenata u nekom od njihovih oblika organizmima. Razvitak teške industrije potaknula je pristupačnost Raškog ugljena obogaćenog mnogim kemijskim elementima. Biodostupnost ukazuje na potencijal nekog elementa da se mobilizira i toksično djeluje stvarajući rizik za žive organizme ulaskom u njihove sustave. Nadalje su navedena neka od svojstava ispitivanih elemenata koji su potencijalno toksični na istraživanom području, a za koje se može smatrati da su tamo dospjeli iz neke od metaloprerađivačkih industrija ili kao nusprodukt proizvodnje električne energije na ugljen.

Kadmij je kemijski element rednog broja 48, gustoća mu je $8,65 \text{ g/cm}^3$, oksidacijski broj + II i spada u halkofilne elemente. U tlu mu je uobičajena vrijednost oko $0,2 \text{ mg/kg}$ (Lindsay, 1979), a u ugljenu $0,2 \text{ } \mu\text{g/g}$. Na 65. mjestu je po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Povećana koncentracija kadmija uglavnom je vezana za stijene bogate cinkom ili antropogeni utjecaj industrijskim otpadom, poljoprivrednim gnojivima, razgradnjom bojila, zaštitnih sredstava ili od kanalizacijskog mulja (Halamić i Miko, 2009). Fizičko-kemijska svojstva igraju veliku ulogu kod biodostupnosti kadmija organizmima. Sadržaj organske tvari i pijeska povećava dostupnost kadmija, dok prisutnost čestica gline uvelike smanjuje. Povišene vrijednosti pH smanjuju koncentracije kadmija u otopini tla i onemogućuju mu dostupnost organizmima.

Vanadij je kemijski element rednog broja 23, gustoća mu je $6,09 \text{ g/cm}^3$ može imati različite oksidacijske brojeve, spada u litofilne elemente. U tlu mu je uobičajena vrijednost $20\text{--}110 \text{ mg/kg}$ (Kabata-Pendias, 2010). 19. je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Povišena koncentracija vanadija može biti posljedica izgaranja fosilnih goriva i metalne industrije. Prema nekim studijama pepeo nastao izgaranjem ugljena može sadržavati 2 g/kg vanadija (IPCS). U okolišu ga nalazimo u dva stabilna oksidacijska stanja +IV i +V od kojih se vanadij +V smatra toksičnijim. Vanadij +IV ima nisku mobilnost u okolišu zbog težnje stvaranju hidroksida i

organskih kompleksa koji nisu reaktivni, suprotno tome oksidacijski broj +V ima visoki potencijal vezivanja koji može biti umanjen reverzibilnom adsorpcijom na hidrokside željeza i aluminija (Reijonen i sur., 2016). Kod vrijednosti pH blizu neutralnih i viših od toga dolazi do povećanja biodostupnosti vanadija +V jer dolazi do smanjenja njegove reduktivnosti organskom tvari i povećanja oksidacijske moći +IV od strane kisika.

Selenij je kemijski element rednog broja 34, gustoće $4,79 \text{ g/cm}^3$, oksidacijskih brojeva +VI, +IV i -II. Dopuštena koncentracija mu je do $0,5 \text{ mg/kg}$ u tlu, a prosječna koncentracija u ugljenu mu je $30 \text{ } \mu\text{g/g}$ (Alexander, 2015). Koristi se za bojenje stakla, u industriji gume, za izradu fotoćelija. U malim koncentracijama je jedan od nemetala esencijalnih za život stanica, no kod povišenih koncentracija je toksičan. Nalazi ga se u otpadnim vodama, gnojivima i kao nusprodukt kod izgaranja ugljena. Najdostupniji je vezan za organske molekule kad ima naboj -II. Biljke ga znaju uzimati zabunom umjesto sumpora zbog velike sličnosti (Fernandez-Martinez, 2009).

Olovo je kemijski element rednog broja 82, gustoće $11,34 \text{ g/cm}^3$, oksidacijskih brojeva +II i +IV, halkofilni je element i po zastupljenosti u Zemljinoj kori je na 36. mjestu. Prihvaćena vrijednosti u tlu mu je 100 mg/kg . Koristi se u vodovodnim cijevima, talionicama, proizvodnji keramike, za lemljenje, u industriji stakla, a ima ga i u bojama, benzinu i ugljenu. Organski spojevi olova +II vrlo su toksični i organizmima dostupniji u kiselijem tlu (Ming i sur., 2012).

Stroncij je kemijski element rednog broja 38, gustoća mu je $2,6 \text{ g/cm}^3$, oksidacijski broj +II. 15. je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Prosječne vrijednosti u tlima diljem svijeta su mu između $0,130$ i $0,240 \text{ g/kg}$. Posebno se lako mobilizira tijekom vlažnog vremena u oksidirajućem kiselom okruženju. Glavnina onečišćenja stroncijem uzrokovana je iskapanjem ugljena i sumpora. Postoje mnoge korelacije između koncentracija kalcija i stroncija, ali ne mogu se zamijeniti u biokemijskim funkcijama (Kabata-Pendias, 2010).

Krom je kemijski element rednog broja 24, gustoća mu je $7,19 \text{ g/cm}^3$, mogući oksidacijski brojevi +II, +III i + VI. Prihvaćene vrijednosti u tlima mu se kreću do 64 mg/kg . Najveći onečišćivači kromom su metalna industrija, mineralna gnojiva, izgaranje fosilnih goriva u energetici, ostaci boja i premaza. Kod kroma imamo veliku razliku ovisnu o oksidacijskom stanju. Kod vrijednosti +III on je esencijalni element u malim koncentracijama koji pomaže održavanju života, dok modifikacija +VI ima isključivo toksično djelovanje na organizme. Krom +VI najčešće nalazimo kao HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i CrO_4^{2-} ione koji su vrlo

reaktivni. Više organske tvari smanjuje mobilnost Cr +VI, za razliku od promjene pH koja nema neki utjecaj (Kabata-Pendias, 2004). Neke bakterije i alge mogu reducirati krom +VI u +III.

Cink je kemijski element rednog broja 30, gustoće $7,14 \text{ g/cm}^3$, oksidacijskog broja II. Pripada oksihalkofilnim elementima i na 24. mjestu je po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Prihvatljiva koncentracija mu je do 150 mg/kg . Koristi se u industriji, tehnici i za zaštitu metala od korozije. Tla u kojima imamo manjak fosfora obično pokazuju i manjak cinka. Topljivost i dostupnost mu se povećavaju pri nižem pH.

Bakar je kemijski element rednog broja 29, gustoća mu je $8,96 \text{ g/cm}^3$, mogući oksidacijski brojevi +I i +II. Dopuštene vrijednosti u tlu su mu oko 90 mg/kg . U Zemljinoj kori nalazi se na 26. mjestu po zastupljenosti i spada u halkofilne elemente. Glavni utjecaj na raspoloživost Cu +II ion ima slobodni ugljik, pH, prisutnost humusne kiseline, organskih liganada i minerala gline. Specifičnost tla i njegova bioraznolikost imaju prevelik utjecaj da bi se moglo pouzdano utvrditi uzroke dostupnosti bakra (Wang i sur., 2014).

Živa je kemijski element rednog broja 80, gustoća joj je $13,55 \text{ g/cm}^3$, a oksidacijski brojevi +I i +II. Dopuštena vrijednost u tlu je 1 mg/kg , a prosječna koncentracija u ugljenu je $0,22 \text{ mg/kg}$ (Wang i sur. 2000). Do onečišćenja u tlima koja nisu prirodno obogaćena najčešće dolazi proizvodnjom tehničkog stakla ili nekom od srodnih industrija. Živa uglavnom dolazi kao sulfid koji u aerobnim uvjetima može oksidirati u sulfat u kojem je živa mobilnija i snažno se veže za organsku tvar. To joj omogućuje transportirati u više organizme u kojima se nakuplja i djeluje toksično (Boszke i sur., 2008).

Uranij je kemijski element rednog broja 92, gustoća mu je $19,07 \text{ g/cm}^3$, mogući oksidacijski brojevi su mu +III, +IV, +V i +VI. Velika većina uranija koja dospije u okoliš je iz elektrana na fosilna goriva i gnojiva. Ljudi uranij najvećim dijelom unose u organizam hranom i vodom.

3. Materijali i metode

3.1. Uzorci

Uzorci Raškog ugljena s visokim udjelom sumpora uzeti su iz arhiva Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Prikupljeni su ranih osamdesetih godina prošlog stoljeća. Uzorci uvezenog ugljena koji se koristi u današnje doba prikupljeni su krajem 2015. godine. Uzorci otpadnog pepela nekad korištenog Raškog ugljena prikupljeni su na starom odlagalištu otpada u Štrmcu (45°07'19"N 14°07'32"E) selu dva do tri kilometra sjeverno od Labina sredinom 2016. U travnju 2014. prikupljena su uzorci pepela ugljena s niskim udjelom sumpora. Taj pepeo je prikupljen u blizini same termoelektrane Plomin u Istri (Slika 4). Jedan je svijetlo sive boje dok je drugi mnogo tamniji. Uzorci morske vode, bilja (djeteline i lišća) i gljiva prikupljeni su krajem 2016. godine (Slika 5). Jedan uzorak morske vode uzet je iz Plominskog zaljeva (45°08'13"N 14°10'52"E) u lipnju 2016.



Slika 4 Karta Republike Hrvatske (izvor: <https://shop.skolskajniga.hr/>)

Svi uzorci su odabrani zbog specifičnosti lokaliteta. Štrmac je treći ugljenokop u nizu otvoren 1880. godine nakon ugljenokopa u Krapanu i Vinežu. Sva tri rudnika su podzemno povezana. Rad ugljenokopa u Štrmcu je obustavljen 10. ožujka 1949. kako bi se radna snaga bolje iskoristila u drugim jamama do srpnja te iste godine kada je planirano ponovno iskapanje u Štrmcu koje se nije dogodilo. Samo okno rudnika službeno je zatvoreno 1955. godine. Petnaestak godina kasnije prostorije rudnika su prenamijenjene u ljevaonicu.



Slika 5 Karta uzoraka (Medunić i sur., 2018) PPP- termoelektrana Plomin, Š-Štrmac

Raški ugljen je korišten u termoelektrani Plomin u razdoblju od 1970. do 2000. zbog lake dostupnosti i visoke kaloričnosti tog ugljena. U tom razdoblju briga za okoliš i moguće negativne posljedice nisu razmatrane.

Uzorci ugljena i pepela su homogenizirani i potpuno usitnjeni u ahatnom tarioniku dok su uzorci bilja redom isprani vodovodnom vodom, destiliranom vodom i na kraju deioniziranom vodom. Uzorci bilja su zatim sušeni nekoliko dana u peći na 60°C i nakon hlađenja na sobnu temperaturu usitnjeni u ahatnom tarioniku. Uzorci morske i površinske vode prikupljeni su u čiste plastične bočice.

3.2. Analitičke metode

Elementni sastav uzoraka ugljena s niskim udjelom sumpora, pepela visokosumpornog ugljena, bilja i gljiva u suhoj fazi sa područja Štrmca određen je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Uzorci Raškog ugljena, pepela, uvoznog ugljena i morske vode su analizirani metodom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. High resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP-MS) na uređaju HR-ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka). Detaljan opis instrumentalnih parametara nalazi se u radu Fiket i sur. (2017).

Uzorci SHOS i niskosumpornog pepela su podvrgnuti potpunoj digestiji u mikrovalnoj pećnici tipa Multiwave 3000 (Anton Paar). Proces digestije se odvija u dva koraka.

1. Odvage od 0,1 g uzorka se spremaju u kivete kojima se dodaje 4 ml HNO_3 (HNO_3 , 65%; pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska), 1 ml HCl (HCl , 36,5%; pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska) i 1 ml HF (HF , 48%; pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska). Nakon pripreme uzorci se zajedno s certificiranim referentnim materijalom (NCS DC 77302, drugog naziva GBW 07410) razgrađuju u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave 3000 (Anton Paar). Za uzorke vode certificirani materijal je (SLRS-4, NRC, Canada).
2. Uzorcima se dodaje 6 ml H_3BO_3 (H_3BO_3 ; Fluka, Steinheim, Švicarska) te se ponovno vraćaju u Multiwave 3000 sustav do potpune razgradnje. Potrebno ih je prebaciti u odmjerne tikvice od 100 ml koje se nadopunjuju destiliranom vodom do oznake.

Uzorci su dodatno razrijeđeni deset puta te je dodano 2% v/v HNO_3 (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Švicarska) i 1 $\mu g/l$ internog standarda (In). Odstupanje koncentracija odabranih elemenata u rezultatima dobivenim za certificirane uzorke je u prihvatljivim granicama ($\pm 10\%$). Istraživanje se fokusiralo na koncentracije selenija (Se), vanadija (V), uranija (U), stroncija (Sr), kadmija (Cd), kroma (Cr), olova (Pb), bakra (Cu) i cinka (Zn).

Koncentracije žive (Hg) su određene metodom živa/hidrid atomske apsorpcije. Živa se oksidira u dvovalentni ion s kalijevim bromatom $KBrO_3$ i kalijevim bromidom KBr . Nakon

čega se reducira u elementarnu formu natrijevim borhidridom $NaBH_4$ u kiselom mediju. Mlazom pare argona otopljena živa se prikuplja u kivetu grijanu na $100^\circ C$. Uvjeti mjerenja živine tube su apsorpcijska valna duljina 253,7 nm, ulaza 0,7 nm, volumen uzorka 500 μl , iz čega slijedi mjerenje visine pikova.

FAAS ili plamena atomska apsorpcijska spektrometrija je korištena za određivanje ostalih elemenata u tragovima (Cd, V, Se, Pb, Sr, Cr, Zn, Cu i U). Zakiseljeni uzorci su direktno podvrgnuti plamenu atomske apsorpcijske spektrofotometrije.

Uzorci bilja i gljiva u suhoj fazi su podvrgnuti digestiji u mikrovalnoj pećnici ETHOS SEL. Procedura analize počinje odvagama uzoraka od 0,1 g koji se stavljaju u teflonske kivete kojima se dodaje zlatotopka (mješavina 1 ml HNO_3 65% i 3 ml HCl 37%). Proces digestije u prvom koraku traje 4 min na 300 W, u drugome 1 min na 600 W, pa 1 min na 0 W i na kraju 2 min na 300 W. Uzorke je nakon digestije potrebno izvaditi iz pećnice i pustiti da se ohlade na sobnu temperaturu. Potom se uzorci prebace u odmjerne tikvice od 25 ml koje se do oznake nadopune destiliranom vodom.

Sulfati u površinskim vodama su određeni volumetrijskom metodom u kojoj se količina sulfata može odrediti taloženjem sulfatnog aniona (SO_4^{2-}) u suvišku barijevog klorida ($BaCl_2$), taloženjem viška barijevog kationa (Ba^{2+}) suviškom kalijeveg kromata (K_2CrO_4) i određivanjem viška kromatnog aniona (CrO_4^{2-}) jodometrijskom titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata ($Na_2S_2O_3$). Korišteni reagensi su indikator metiloranž, klorovodična kiselina (HCl) 0.1 M, otopina barijevog klorida ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), otopina kalijeveg kromata (K_2CrO_4), otopina aluminijevog klorida ($AlCl_3$) 10 %, otopina kalijeveg hidroksida (KOH), 0,1 M, otopina kalijeveg jodida (KI) 10 %, klorovodična kiselina (HCl) 25 %, standardna otopina natrijevog tiosulfata pentahidrata ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) i otopina škroba kao indikator.

Postupak se sastoji od šest koraka:

1. Uzorci od 100 ml vode se odmjere u Erlermayerovu tikvicu sa širokim grlom od 300 ml. Potom se dodaje 0,1 ml metiloranž indikatora i otopina se titrira s 0,1 M HCl -om do narančaste boje.
2. U dobivenu otopinu potrebno je dodati 1 ml 0,1 M HCl u suvišak, 25 ml otopine barijevog klorida i nekoliko staklenih kuglica za ključanje. Tikvicu treba pokriti satnim stakalcem ili lijevkom pa zagrijati do ključanja.

3. Tikvica se zatim brzo ohladi u vodenoj kupelji.
4. Nakon 30 min stajanja potrebno je dodati 25 ml otopine kalijevog kromata, jednu kap kalijevoga klorida i 1,6 ml, 0,1 M otopine kalijevog klorida, pa pustiti da pripremljena otopina stoji oko jednoga sata.
5. Odstajala otopina filtrira se bez ispiranja taloga, dok se ne odmjeri 100 ml filtrata u Erlermayerovu tikvicu za određivanje joda. U 100 ml filtrata dodaje se 10 ml netom pripremljene otopine kalijevog jodida i 5 ml 25 % klorovodične kiseline. Ponovno je potrebno pustiti da pripremljena otopina odstoji.
6. U zadnjem koraku vrši se titracija standardnom otopinom natrijevog tiosulfata prema škrobu kao indikatoru do znatnije promjene boje (Slike 6 i 7).



Slika 6 Uzorci površinske vode prije završne promjene boje

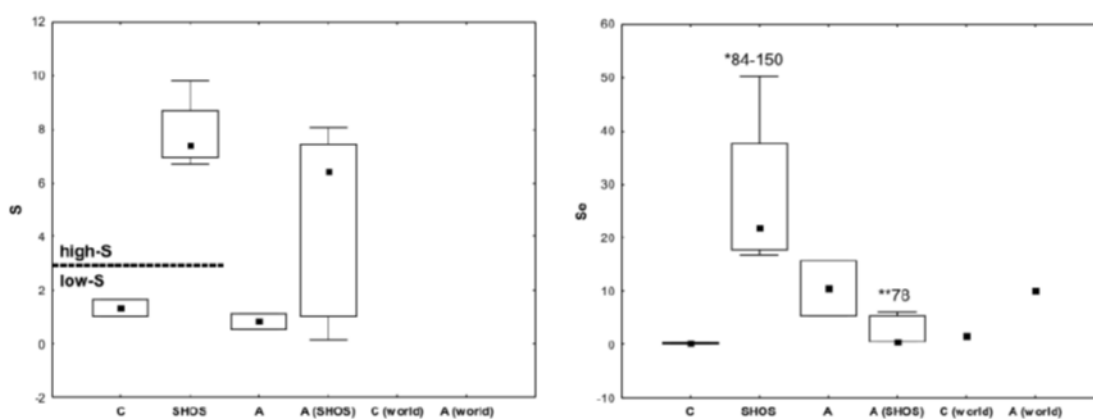


Slika 7 Opažena promjena boje po završetku titracije

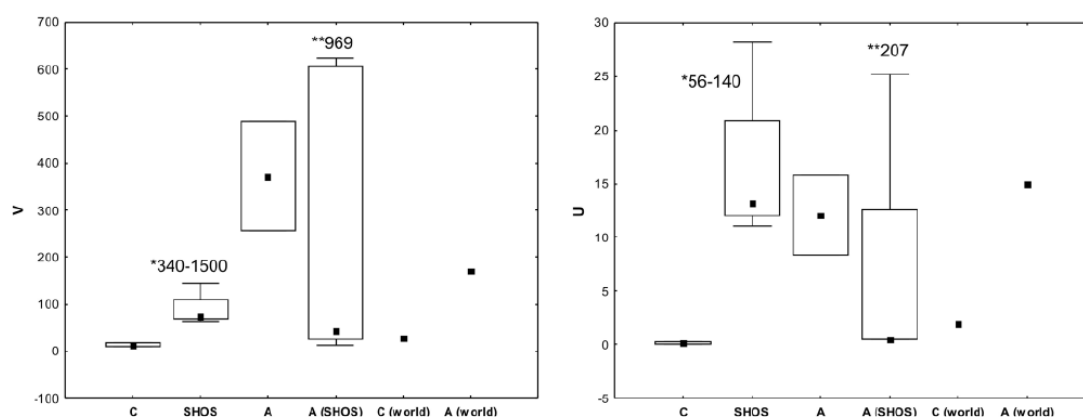
4. Rezultati

4.1. Usporedba raspodjele elemenata u ugljenu i pepelu

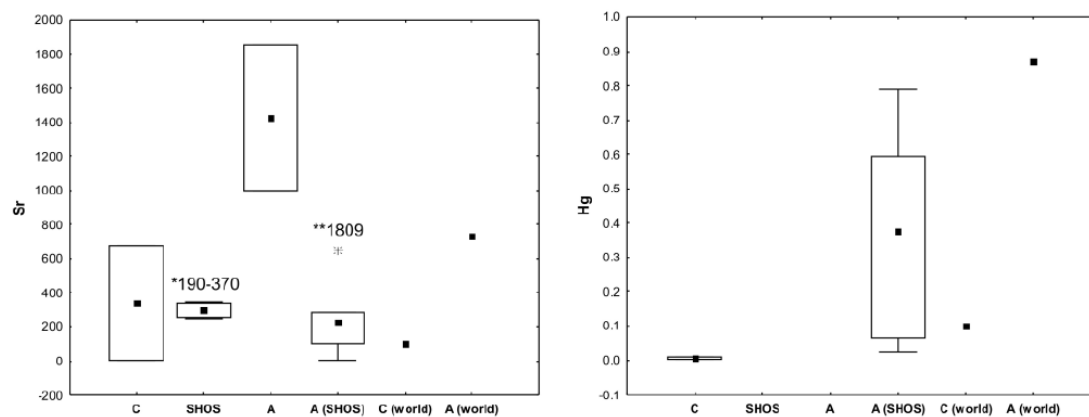
Za uzorke ugljena i pepela napravljena je usporedba potencijalno toksičnih elemenata s literaturnim vrijednostima prikazana box i whisker dijagramima na Slikama 8 do 13. Značajnu razliku između ispitivanih uzoraka i literaturnih vrijednosti pokazali su uzorci uvoznog ugljena (C) za Sr, SHOS ugljena za Se, V, U i Sr, pepela uvoznog ugljena (A) za V, Sr, Cd, Zn i Cd te pepela SHOS za V.



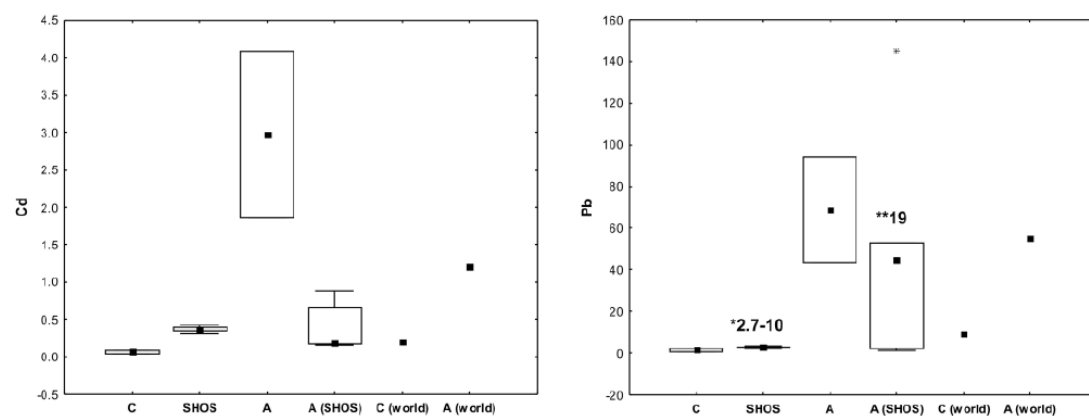
Slika 8 Prikaz raspodjele za S i Se



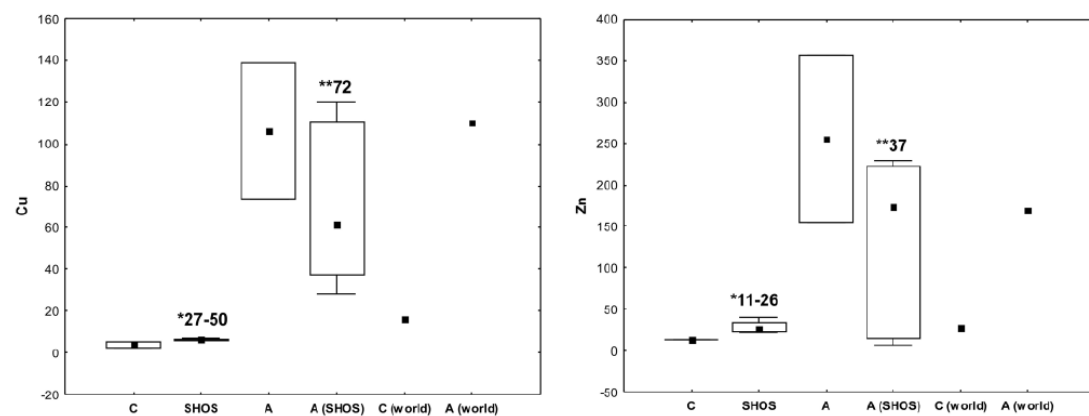
Slika 9 Prikaz raspodjele za V i U



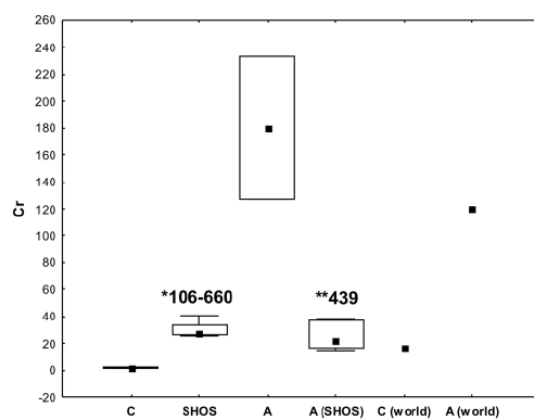
Slika 10 Prikaz raspodjele za Sr i Hg



Slika 11 Prikaz raspodjele za Cd i Pb



Slika 12 Prikaz raspodjele za Cu i Zn



Slika 13 Prikaz raspodjele za Cr

Slike 7 do 12 *Box-whisker* dijagrami – prikaz usporedbe raspodjele elemenata u uzorcima (C, SHOS, A i A (SHOS)) s svjetskim referentnim vrijednostima za čvrsti ugljen i njegov pepeo (Ketriss and Yudovich, 2009).

Simboli:

- A - pepeo ugljen s niskim udjelom sumpora
- A (SHOS) - pepeo ugljena s visokim udjelom sumpora
- A (world) - svjetske referentne vrijednosti za ugljeni pepeo
- C - uvozni ugljen s niskim udjelom sumpora
- C (world) - svjetske referentne vrijednosti za ugljen
- SHOS - ugljen s visokim udjelom sumpora (eng. *super-high-organic-sulfur*)

4.2. Usporedba po elementima A SHOS i relevantnih studija

U uzorcima A (SHOS) pepela određene su koncentracije deset elementa i uspoređene s relevantnim studijama. Koncentracije pojedinih elemenata pokazuju značajnu varijabilnost ovisno o studiji. Rezultati za A (SHOS) prikazani u Tablici 1. pokazuju da se koncentracije za neke elemente razlikuju za nekoliko desetaka puta ovisno o elementu.

Tablica 1 Usporedba podataka A(SHOS) i relevantnih studija u mg/kg. 1. - Oreščanin i sur., (2012), 2. - Oreščanin i sur., (2005), 3. - Marrero i sur., (2007), 4. - Mardon i Hower (2004), 5. - Spears i Martinez-Tarrazona (2004), np -nema podataka.

Element	A(SOHS)	1.	2.	3.	4.	5.
Cd	0,14–0,88	0,33–1,66	np	np	<0,10	np
Cr	14,5–38,2	94,7–378	69,6–250	43,3–65,6	128,00	208,00
Cu	28,4–120	37,0–180	19,0–64,0	60,3–66,6	89,80	359,00
Hg	0,02–0,79	0,18–0,49	np	np	0,01	np
Pb	1,50–144	17,0–74,0	24,6–74,0	87,4–93,5	25,50	145,00
Se	0,50–6,05	2,70–21,0	np	np	26,10	np
Sr	4,77–647	176–542	233–898	np	798,00	286,00
U	0,50–25,2	5,60–19,7	34,0–277	4,70–5,50	22,90	np
V	11,2–624	76,0–207	146–630	1,130–1,160	179,00	356,00
Zn	5,73–229	33,0–306	56,0–307	60,3–76,7	38,10	152,00

4.3. Rezultati ispitivanja uzoraka površinske vode na sulfate

U uzorcima površinske vode izmjerena je koncentracija sulfata prikazana u Tablici 2. kako bi se usporedila s referentnom vrijednošću iz pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće koji je trenutno na snazi u Republici Hrvatskoj u kojem je maksimalna dozvoljena vrijednost sulfata u vodi za piće 250 mg/dm³. Izmjerene koncentracije sulfata vrlo su niske i kreću se od 3,50 mg/dm³ do 10,50 mg/dm³.

Tablica 2 Prikaz rezultata koncentracije sulfata u uzorcima površinske vode

uzorak	sulfati (mg/dm ³)
U1	9,85
U2	5,30
U3	3,50
U4	10,50
U5	4,95
U6	6,40
U7	7,00

4.4. Usporedba vrijednosti elemenata i literaturnih propisa za bilje, gljive i morsku vodu

Uzorci bilja (djetelina i lišće), gljiva i morske vode podvrgnuti su analizi na deset kemijskih elemenata te su rezultati uspoređeni s literaturnim vrijednostima što je prikazano u Tablici 3. Najveće razlike u usporedbi s literaturnim koncentracijama su u suhoj fazi uzoraka bilja na Se, Cr i Sr, dok kod uzoraka morske vode imamo povišene koncentracije Cd, V, Se, Pb, Sr, Cr, Zn i Cu, što obuhvaća gotovo sve analizirane elemente.

Tablica 3 Usporedba dobivenih vrijednosti za kemijske elemente iz uzoraka bilja, gljiva i morske vode s referentnim vrijednostima. a – Kabata-Pendias (2010), b – Reimann i de Caritat (1998).

mg/kg	djetelina	a (djetelina)	lišće	a (lišće)	gljive	a (gljive)	morska voda	b (voda)
Hg	0,02	0,50 - 1,00	0,04	0,50 - 1,00	0,03	0,63	np	0,03
Cd	0,04	0,46 - 0,80	0,02	0,07 - 0,27	0,23	12,0 - 24,0	0,31	0,11
V	2,84	8,00 - 13,00	0,63	0,28 - 0,71	0,62	0,05 - 2,00	2,96	2,50
Se	2,31	0,09	1,90	0,09 - 0,19	0,39	0,14 - 0,56	1,07	0,20
Pb	0,70	2,80	0,33	45,0 - 69,0	0,37	0,50 - 300,0	0,81	0,03
Sr	76,50	95,0 - 850,0	132,00	45,0 - 70,0	2,56	np	10300,00	7900,00
Cr	2,99	1,00	0,86	np	0,71	0,20 - 0,71	1,37	0,30
Zn	23,70	24,0 - 45,0	6,31	12,0 - 47,0	10,40	np	19,00	0,03
Cu	11,00	6,00	6,95	np	6,31	np	18,80	0,25
U	0,02	0,001 - 0,06	0,02	0,001 - 0,06	0,02	0,001 - 0,01	np	3,20

4.5. Kendall Tau korelacijska analiza za A (SHOS)

Na rezultatima koncentracija dobivenih za A (SHOS) pepeo provedena je korelacijska analiza (Kendall Tau koeficijent korelacije) kako bi se utvrdila povezanost između koncentracija pojedinih elemenata. Slika 14 prikazuje rezultate Kendall Tau korelacijske analize iz koje je moguće iščitati srednju do visoku pozitivnu korelaciju između Se, U i V ($0,62 > r > 0,73$; $p < 0,05$).

Tablica 4 Kendall Tau korelacijska analiza za A (SHOS)

	Hg	Cd	V	Se	Pb	Sr	Cr	Zn	Cu	U	S
Hg	1,00										
Cd	0,05	1,00									
V	0,14	0,14	1,00								
Se	0,17	0,06	0,62	1,00							
Pb	0,33	-0,05	-0,33	0,06	1,00						
Sr	-0,43	0,14	-0,14	-0,62	-0,33	1,00					
Cr	-0,24	-0,62	0,24	0,17	-0,33	0,05	1,00				
Zn	0,43	0,24	-0,05	-0,06	0,71	-0,24	-0,62	1,00			
Cu	0,05	-0,14	0,71	0,73	-0,05	-0,24	0,52	-0,33	1,00		
U	0,39	0,06	0,62	0,73	0,06	-0,39	0,17	-0,06	0,73	1,00	
S	-0,24	0,14	-0,33	-0,62	0,05	0,43	-0,33	0,33	-0,62	-0,62	1,00

5. Rasprava

5.1. Usporedba koncentracija elemenata u ugljenu i pepelu s literaturom

Raspodjela potencijalno toksičnih elemenata (Cd, V, Se, Pb, Sr, Cr, Zn, Cu i U) u uzorcima ugljena i pepela uspoređena je s referentnim vrijednostima za čisti ugljen i njegov pepeo (Ketris i Yudovich, 2009). Rezultati su prikazani na Slikama 8. do 13. box-whisker dijagramima koji u pravokutniku prikazuju podatke od donjeg do gornjeg kvartila. Crta u pravokutniku označava medijan, a donje i gornje horizontalne linije predstavljaju najmanji i najveći podatak unutar 1,5 puta od interkvartilnog raspona do kvartila. Najveće razlike pokazali su uzorci SHOS i A SHOS koji je nekada korišten u usporedbi s referentnim vrijednostima za ugljen i pepeo. Uzorci ugljena i ostaci pepela ugljena koji se u današnje vrijeme koristi su uglavnom u prihvatljivim granicama u usporedbi s referentnim vrijednostima.

Geokemijska analiza Raškog ugljena i pepela pokazala je vrlo visoke koncentracije sumpora u usporedbi s uvoznim ugljenom i njegovim pepelom (Slika 8). Slične su visoke vrijednosti sumpora (6,57-11,2%), kao i visoke vrijednosti organskog sumpora (5,01-9,87%) izmjerene u rudnicima ugljena Guiding i Yanshan, Kina (Liu i sur., 2015). Ugljen sa visokom koncentracijom sumpora eksploatiran je i na sjeveroistoku Indije (Baruah i Khare, 2010), te u Indoneziji (Singh i sur., 2015). Izmjerene vrijednosti sumpora dosezale su do 5,70%, a od toga je 75-90 % pripadalo organskom sumporu. Smatra se da su oba ugljena nastala u lagunalnim i estuarijskim sredinama podvrgnutim marinskim transgresijama. U jednom od radova Chou (1997) ističe da su nisko piritni ugljeni u koje spada i naš SHOS Raški ugljen nastali u plimnim zonama karbonatnih platformi zbog utjecaja morske vode iz koje dolazi sumpor uz prisutnost malih količina željeza. Raški ugljen je jedinstven u svjetskim razmjerima po vrlo visokoj koncentraciji organskog sumpora (11,0%) i vrlo niskim vrijednostima za piritni i sulfatni sumpor ($> 0,5\%$).

U gore navedenim dijagramima slike 8. do 13. vidljivo je da SHOS uzorci sadrže povišene vrijednosti Se i U u odnosu na referentne vrijednosti, osobito ako se uzmu u obzir prethodno objavljeni rezultati mjerenja na tom području (Limić i Valković, 1986). Sulfati su puno češći u prirodnom okolišu od spojeva selenija jer je sumpor mnogo mobilniji element. Seleniti se pojavljuju samo u oksidirajućim i alkalnim uvjetima (Yudovich i Ketris, 2006). Se

dolazi u organskoj i anorganskoj formi. Redovito ga se nalazi u visokosumpornim ugljenima, a njegovu zadržavanju pogoduju brakični uvjeti. Često se nalazi na lokalitetima uz olovo kod nedostatka piritne komponente u ugljenu. Analizom Kineskog SHOS ugljena Liu i sur. (2015) dobili su rezultate Se (26,7-31,4 mg/kg) i U (167-264 mg/kg) koji su slični koncentracijama dobivenim za Raški ugljen. Prema nekim autorima selenij može zamijeniti sumpor u određenim organskim kompleksima (Coleman i sur., 1993). Izmjerene vrijednosti za Se u SHOS ugljenu značajno su više od referentnih (Slika 8), dok su u pepelu SHOS ugljena u granicama prihvatljivog. Što je moguće protumačiti transportom Se u sitnim česticama na veće udaljenosti ili transformacija Se u oblike dostupne živim organizmima.

Uzorci uvoznog ugljena koji se koristi zadnjih dvadesetak godina sadrže povišene vrijednosti Sr (Slika 10), dok su za sve ostale testirane elemente ispod graničnih vrijednosti, što ukazuje na poboljšanje kvalitete sirovine. Za usporedbu u Kineskim SHOS ugljenima nađene su značajnije koncentracije Cr (228-482 mg/kg) i za Cd (2,39-6,32 mg/kg). Pojava Cr u ugljenima često je vezana uz minerale glina, posebice ilit (Li, 2002). Očekivalo bi se da će koncentracije Se, V, Sr, Cd i Cr biti povišene u uzorcima pepela A (SHOS) u usporedbi s uzorcima matičnog SHOS ugljena. Rezultati su pokazali niže vrijednosti što možemo pripisati promjenama u okolišu kao što su procesi oksidacije, ispiranja, utjecaj enzimskih reduktivnih procesa kod mikroorganizama i antropogenog utjecaja. Uzorci pepela ugljena koji se koristi u današnje vrijeme prikazuju povišene koncentracije V, Sr, Cd, Zn i Cr što je u skladu s očekivanim vrijednostima i literaturom obzirom da nisu prošli sve procese kao A (SHOS).

Selen je zanimljiv element u istraživanjima okoliša zbog vrlo male razlike između koncentracije u kojoj je potreban ljudskom organizmu na dnevnoj bazi ($<40 \mu\text{g/dan}$) i koncentracije kojom postaje toksičan ($>400 \mu\text{g/dan}$) (WHO, 1996). Zato je potrebno kontrolirati njegove koncentracije u okolišu i moguću interakciju s organizmima u hranidbenom lancu (Fordyce, 2012). U svjetskim razmjerima koncentracije potencijalno toksičnog selena blago padaju zbog promjena izvora energije. Sve zastupljenije su nuklearna, solarna i hidroenergija. Kiša često pridonosi raspršenju selena u okoliš iz rudnika ugljena jer ga ispire iz mjesta odlaganja šljake na udaljenija područja ili ga uvodi u vodotokove otjecanjem oborina (Lemly, 1997).

5.2. Usporedba koncentracija A (SHOS) s dosadašnjim istraživanima

Usporedba izmjerenih koncentracija elemenata u A (SHOS) pepelu s literaturnim vrijednostima navedenim u radovima Oreščanin i sur., (2012), Oreščanin i sur., (2005), Marrero i sur., (2007), Mardon i Hower (2004) i Spears i Martinez-Tarrazona (2004) prikazana je u Tablici 1. Prva usporedba je s vrijednostima navedenim u radu Oreščanin i sur., (2012). Autori su kemijskim i radiološkim profiliranjem pepela zaostalog od rada tvornice papira u Plaškom (100 km SI od Labina) u kojoj je ugljen bio izvor energije pokušali istražiti utjecaj na okoliš. To istraživanje je izabrano zbog sličnosti u zbrinjavanju otpada i geokemijskim značajkama pepela. Usporedbom istraživanih elemenata vidljivo je da uzorci A (SHOS) imaju nešto niže maksimalne vrijednosti za krom i selen, dok su za sve ostale elemente vrijednosti slične ili povišene. Najveće razlike su za maksimalne vrijednosti vanadija kojeg je tri puta više, olova kojeg je dva puta više i stroncija. Obzirom na prirodu kemijskih elemenata uranija i žive značajne su razlike u njihovim maksimalnim koncentracijama. U toj studiji autori su u usporedbi s kontrolnim tlom zaključili da imaju povišene vrijednosti žive, uranija i stroncija.

Usporedbom s rezultatima navedenim u radu Oreščanin i sur., (2005) (Tablica 1) za koji se istraživanje provelo u okolini Kaštelanske tvornice Yugovinil koja je proizvodila PVC prah. Uzorci A (SHOS) sadrže veće koncentracije Cu i Pb. To može biti posljedica razlike u sastavu korištenog ugljena, ali i lokaliteta na kojem su uzeti uzorci.

U radu Marrero i sur., (2007) prikazali su rezultate istraživanja utjecaja industrije, posebice elektrane na okoliš. Elementna analiza je provedena sličnom metodom. Usporedbom rezultata vrijednosti Cu, Pb, U i Zn su za dva i više puta veće u pepelu Raškog ugljena (Tablica 1).

U radu Mardon i Hower (2004) objavljeni su rezultati onečišćavanja okoliša radom termoelektrane u istočnom Kentuckyu. Usporedbom s rezultatima tog istraživanja koncentracija Cd u pepelu Raškog ugljena doseže 0,88 mg/kg što je devet puta više, najveća izmjerena koncentracija Hg je 0,79 mg/kg što je čak 79 puta više od one izmjerene u pepelu iz Kentuckya (Tablica 1). To je ujedno i najveća razlika u koncentracijama. Iz usporedbe ostalih elemenata uzorci A (SHOS) sadrže povišene koncentracije Cu, Pb, U, V i Zn što može ukazivati na daleko veću obogaćenost Raškog ugljena na teške metale nego ugljena iz Knox Countya.

Zadnja usporedba je s istraživanjem vezanim uz termoelektranu Eggborough koja radi na ugljen, ali za dio energetske potrebe može koristiti i biomasu. Značajnije razlike u usporedbi s istraživanjem Spears i Martinez-Tarrazona (2004) vidljive su za Sr, V i Zn koji ima daleko više

koncentracije u A (SHOS), dok su koncentracije Cr i Cu više u uzorcima iz Eggborougha (Tablica 1). Iz toga se može pretpostaviti da su nastali iz ugljena bitno različitih sastava.

5.3. Korelacijska analiza A (SHOS)

Rezultati provedene Kendall Tau korelacijske analize za A (SHOS) uzorke prikazani su na Slici 14. Kendall Tau korelacijska analiza ($>0,99$) provedena za uzorke SHOS Raškog ugljena dala je statistički značajne podatke ($p<0,05$) za sve parove elemenata S, Se, V i U. Dobivena usporedba s referentnim vrijednostima za vanadij pokazuje njegovu povećanu koncentraciju. Utvrđena je srednja do visoka pozitivna korelacija između Se, U i V ($0,62 < r < 0,73$; $p<0,05$) (Slika 14). Rezultati se slažu s istraživanjem autora Medunić i sur., (2016b) u kojem je asocijacija Se, U i V vezana uz Raški SHOS ugljen (Medunić i sur., 2018). Rezultati analiza za slične SHOS ugljene iz Kine i SAD također pokazuju povišene koncentracije Se, U i V (Dai i sur., 2015; Hower i sur., 2000). Iako je potvrđena sačuvanost asocijacije Se, U i V u uzorcima A (SHOS) njena korelacija sa sumporom je negativna ($<-0,33$) i statistički značajna u odnosu na Se i U. Što možemo protumačiti smanjenim vrijednostima još nekih elemenata u tragovima u uzorcima A (SHOS) ako ih usporedimo s referentnim vrijednostima i pretpostaviti da je došlo do njihova ispiranja što bi moglo ostaviti negativne posljedice na širi okoliš.

U jednoj od studija provedenih na uzorcima tla iz neposredne blizine termoelektrane Plomin Miko i sur. (2003) su za vodene ekstrakte uzoraka dobili rezultate od 0,1 mg/l. Iz produkata pepela Raškog ugljena su ekstrahirali 1,9 mg/l selenija. To pokazuje značajno odstupanje od gornje dozvoljene granice za Se od 0,50 mg/l. Podzemne vode na Labinskom području sadrže Se u vrijednostima do 0,40 µg/l, isti autori su izmjerili do 5,00 µg/l u područjima onečišćenima SHOS Raškim ugljenom ili njegovim nusproduktima (Medunić i sur. 2018.), kao i povišene vrijednosti za Mo, Mn, Ni, Cr, Sb, U, Br, Fe i I.

Bitno je za napomenuti da je uzorak ugljena tamnije crne boje sadržavao veću količinu elemenata u tragovima od onoga svijetlije sive boje koji su nakon izgaranja mogli završiti u okolišu raspršivanjem pepela ili emisijom plinova (Xu i sur., 2003; Saikia i sur., 2015).

5.4. Geokemija morske i površinske vode, bilja i gljiva

Izvori sulfata u vodi mogu biti različitog porijekla od rudnika, urbane gradnje, industrije, do kiselih kiša, isušivanja, površinskih dotoka (Orem, 2011). Jedan od glavnih problema koji se javlja kod povišenih vrijednosti sulfatnog aniona je njihova velika mogućnost vezanja s drugim elementima periodnog sustava. Zbog svoje veličine sulfatni anion može na sebe vezati velike katione i molekule, te biti indikator za zagađenje teškim metalima.

Prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće koji je trenutno na snazi u Republici Hrvatskoj maksimalna dozvoljena vrijednost sulfata u vodi za piće iznosi 250 mg/l. Prema nekim ranijim istraživanjima zdravstveni problem laksativnog efekta izaziva voda s 1000 do 1200 mg/l sulfatnog aniona, no nije se pokazalo da ostavlja posljedice poput dehidracije ili gubitka težine (Fawell i Mascrenhas, 2004).

Rezultati mjerenja sulfata u vodi analiziranih uzorak prikazuju raspon vrijednosti od 4,95 do 10,50 mg/L. To su vrlo niske vrijednosti i pokazuju da nema zagađenja sulfatnim anionom (Tablica 2).

Područje Labina desetljećima je središte različitih djelatnosti koje su mogle imati negativan utjecaj na okoliš. Početkom dvadesetog stoljeća počela je ozbiljnija i bolje organizirana eksploatacija ugljena u okolnim ugljenokopima. To je dovelo do razvijanja mnogih industrija u tom području za koje je potrebna velika energija crpljena iz ugljena. Ugljen je okarakteriziran kao kameni, izrazito crni, dugog sagorijevanja. Njegova ogrjevnost dostizala je gotovo 29 000 kJ/kg, što je vrlo visoka vrijednost. Zbog te karakteristike bio je vrlo pogodan u teškoj industriji. Korišten je u ljevaonici, šećerani, termoelektrani i ostalim industrijama okolnog područja. Iskapanje ugljena i njegovo izgaranje stvaraju onečišćenje u okolišu zbog specifičnih svojstava SHOS ugljena. Kad tome dodamo da teška industrija sama po sebi stvara otpad koji se teško zbrinjava i negativno utječe na okoliš jasan je velik negativan pritisak na okoliš. Iz tog razloga analizirani su uzorci lišća, gljiva i djeteline kako bi se utvrdile vrijednosti odabranih kemijskih elemenata.

Usporedba izmjerenih koncentracija elemenata s literaturnim vrijednostima navedenim u Kabata-Pendias (2010) za uzorke bilja i Reimann i de Caritat (1998) za uzorke vode prikazana je u Tablici 3. U usporedbi s vrijednostima navedenim u Kabata-Pendias (2010) na istraživanom području bilje sadrži povišene koncentracije Se, Sr, Cr, Cu i U (Tablica 3). Usporedbom rezultata za uzorke vode sa istraživanog područja s dopuštenim razinama prema Reimann i de

Caritat, (1998) povišene su koncentracije Cd, Se, Pb, Cr, Zn i Cu (Tablica 3). Razlog tomu može biti korištenje niskosumpornog ugljena u današnje vrijeme u termoelektrani Plomin jer kako je vidljivo iz Slika 8. – 13. za njegov pepeo su dobivene povišene vrijednosti ovih elemenata. Povišene vrijednosti Se i V moguće je protumačiti korištenjem visokosumpornog Raškog ugljena u prošlosti (Medunić i sur., 2016b) ili nekom od tvorničkih aktivnosti koje su koristile taj ugljen. S obzirom na osjetljivost ljudskog organizma na povišene koncentracije Se potrebne su daljnje studije i redovna kontrola njegovih razina. Među problemima koje Se može izazvati kod ljudi su različite bolesti između ostalog i dentalni problemi, a istražuje se i njegova kancerogenost. Prema Fulekar i Dave (1986) povišene razine Se u ovakvim uzorcima vode mogu biti posljedica njegovog transporta otpadnim vodama povezanim s ispiranjem loše i nekontrolirano deponiranog pepela. Isti autori su ističu da su zdravstveni problemi uzrokovani Cd i Pb mogu biti povezani s izgaranjem ugljena.

Iz podataka za bilje i gljive vidljivo je da koncentracije Hg, Cd, V, Pb i Zn nisu povišene. Se je povišen u sve tri vrste uzoraka, što je bilo i za očekivati s obzirom na prethodna istraživanja područja Labina vezana za zagađenje i onečišćenje uzrokovano korištenjem SHOS Raškog ugljena na tom području (Medunić i sur., 2016b, 2016c). Shrift (1964) je još sredinom šezdesetih godina prošlog stoljeća predložio koncept kruženja Se u prirodi po uzoru na kruženje dušika, fosfora, sumpora. Nikada nije do kraja izrađen zbog nedovoljne istraženosti samog elementa i svih njegovih utjecaja (Davis i sur., 1988). Velika mogućnost bioakumulacije Se uzrokuje njegove povišene koncentracije u tkivima biljaka iz kojih ima daljnju mogućnost kretanja u hranidbenom lancu (Lemly, 1997). Prema istraživanjima US National Institut of Health previsoke koncentracije Se u ljudskom organizmu izazivaju širok spektar problema kao što su pucanje i gubitak kose, krhkost noktiju, oštećenja mišićnog tkiva, zatajenje bubrega i srčani problemi. Usporedbom rezultata dobivenih za uzorke s područja Labina iz Tablice 3. vidljive su povišene vrijednosti Sr u lišću čiji izvor može biti korištenje ugljena u termoelektrani Plomin. Prema istraživanjima Dasch i sur., (2006) Sr zbog sličnosti u svojstvima i radijusu često zamjenjuje Ca u lišću biljaka. Cr je povišen u uzorcima djeteline, a uzorci gljiva je na gornjoj granici prihvaćenosti. Istraživanje Gast i sur., (1988) pokazalo je da gljive preuzimaju veće koncentracije metala iz tla u usporedbi s biljkama. Cu je povišen samo u uzorcima djeteline što također može biti povezano s aktivnošću termoelektrane i ostale industrije tog područja koja je koristila ugljen za gorivo. U je povišen u uzorcima gljiva koje su ga sposobne transformirati. Gljive su često u nekoj vrsti simbioze s biljkama (Gadd i Fomina 2011). To može uzrokovati veću dostupnost U u budućnosti i stvoriti dodatan pritisak na okoliš.

6. Zaključak

U ovom radu provedeno je istraživanje potencijalno toksičnih koncentracija elemenata u sastavu SHOS i uvoznog ugljena te njihovih pepela, bilja i gljiva u suhoj bazi i morske vode.

Usporedbom rezultata dobivenih za uzorke ugljena, pepela, bilja, gljiva i morske vode sa literaturnim vrijednostima utvrđene su povišene koncentracije za sve uzorke na nekoliko elemenata. Kemijski elementi Cd, Pb, Cr, Zn, Cu i U su u nekim od uzoraka bilja i gljiva u suhoj fazi povišeni. Što može biti posljedica eksploatacije i korištenja ugljena te neadekvatnog odlaganja otpada u termoelektrani i metaloprerađivačkoj industriji na tom području.

Analiza uzoraka površinske vode sa područja Labina i okolice pokazala je da nema povišenih koncentracija sulfatnog aniona te da su koncentracije sulfata znatno niže nego maksimalne dozvoljene vrijednosti u vodi za piće. Vrijednosti koncentracija Cd, Pb, Cr, Zn i Cu blago povišene s obzirom na svjetske dopuštene vrijednosti za vodu. Se je neznatno povišen u uzorcima morske vode prikupljenima u okolini Labina što možemo pripisati utjecaju odlagališta SHOS pepela u Štrmcu. Točan izvor Se u pepelu se ne može utvrditi zbog povišenih koncentracija Se u Raškom ugljenu koji se koristio prije i uvoznom ugljenu koji se koristi danas u termoelektrani Plomin. Iste zaključke možemo primijeniti i na ostale istraživane uzorke bilja i gljiva.

Uspoređujući dobivene koncentracije za uzorke ugljena i pepela s relevantnim studijama došla sam do zaključka da kako je potrebno daljnje istraživanje i pomno praćenje potencijalno toksičnih elemenata (S, Se, U i V) u okolini Labina kako bi se kontroliralo dosadašnje onečišćenje i spriječilo buduće.

7. Literatura

1. Alexander, J. (2015): Handbook on the Toxicology of Metals, Volume II: Specific Metals 1175-1208.
2. Boszke, L., Kowalski A., Astel, A., Baranski, A., Gworek B. i Siepak J. (2008): Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area, *Environ Geol* 55, 1075–1087.
3. Baruah, B.P. i Khare, P. (2010): Mobility of trace and potentially harmful elements in the environment from high sulfur Indian coal mines, *Applied Geochemistry*, Vol. 25, No. 11, 1621–1631.
4. Chou, C-L. (1997) Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals, in Qi, Y. (Ed.): *Proc. 30th Int'l Geol. Congr.*, Vol. 18, Part B, 47–57.
5. Coleman, L., Bragg, L.J. i Finkelman R.B. (1993): Distribution and mode of occurrence of selenium in US coals, *Environmental Geochemistry and Health*, 15(4), 215-27.
6. Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y. i Zhang, W. (2015): Enrichment of U–Se–Mo–Re–V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China, *Mineralium Deposita*, 50, 159-186.
7. Dasch, A.A., Blum, J.D., Eagar, C., Fahey T.J., Driscoll, C.T. i Siccama, T.G. (2006): The relative uptake of Ca and Sr into tree foliage using a whole-watershed calcium addition, *Biogeochemistry*, 80, 21-41.
8. Davis, E. A., Maier, K.J. i Knight, A. W. (1988): The biological consequences of selenium in aquatic ecosystems, *California agricultur*, 18-29.
9. Fawell, J. i Mascarenhas, R. (2004): Sulfate in Drinking – water. WHO/SDE/WSH/03.04/114.
10. Fernandez-Martinez, A. i Charlet, L. (2009): Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view, *Rev Environ Sci Biotechnol* 8, 81-110.
11. Fiket, Ž., Mikac, N. i Kniewald, G., (2017): Mass Fractions of Forty-Six Major and Trace Elements, Including Rare Earth Elements, in Sediment and Soil Reference Materials Used in Environmental Studies, *Geostandards and geoanalytical research*, 41(1), 123-135.

12. Filipčić, A. (2001): Razgraničenje Köppenovih klimatskih tipova Cf i Cs u Hrvatskoj. *Acta Geographica Croatica*, 35, 7-18.
13. Fordyce, F. (2012): Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment, *Essentials of Medical Geology*, 375-416.
14. Fulekar, M.H. i Dave, J.M. (1986): Disposal of fly ash – an environmental problem, *International Journal of Environmental Studies*, Vol. 26, No. 3, 191-215.
15. Gast, G.H., Jansen, E., Bierling, J. i Haanstra, L. (1988): Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics. *Chemosphere* 60, 789–799.
16. Gadd, G.M. i Fomina, M. (2011): Uranium and Fungi, *Geomicrobiology*, Vol. 28 (5-6), 471-482.
17. Halamić, J. i Miko, S. (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*, Zagreb, Hrvatski geološki institut.
18. Hower, J.C., Greb, S.F., Cobb, J.C. i Williams, D.A. (2000): Discussion on origin of vanadium in coals: parts of the Western Kentucky (USA) No. 9 coal rich in vanadium, *Journal of Geological Society London*, 157, 1257-1259.
19. Kabata-Pendias, A. (2004): Soil-plant transfer of trace elements, An environmental issue. *Geoderma* 122, 143-149.
20. Kabata-Pendias, A. (2010): *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed., CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, ISBN: 978-1-4200-9368-1, 548.
21. Ketris, M.P. i Yudovich, Y.E. (2009): Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 78, No. 2, 135–148.
22. Lemly, A.D. (1997): Environmental implications of excessive selenium: a review, *Biomedical and Environmental Sciences*, Vol. 10, 415–435.
23. Li, Z., (2002): Mineralogy and trace elements of the Cretaceous Greymouth coals and their combustion products. PhD Thesis, University of Canterbury, Christchurch, 340.
24. Limić, N. i Valković, V. (1986): The occurrence of trace elements in coal, *Fuel*, Vol. 65, No. 8, 1099–1102.
25. Lindsay, L., W., (1979): *Chemical equilibria in soils*, Wiley, New York
26. Liu, J., Yang, Z., Yan, X., Ji, D., Yang, Y. i Hu, L. (2015): Modes of occurrence of highly-elevated trace elements in superhigh-organic-sulfur coals, *Fuel*, Vol. 156, 190–197.
27. Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B. i Karalić, K. (2012): *Teški metali od polja do stola*.

28. Mardon, S.M. i Hower, J.C. (2004): Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 59, Nos. 3–4, 153–169.
29. Marrero, J., Polla, G., Jimenez, R., Pla, R., Gomez, D. i Smichowski, P. (2007): Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collected in a thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques, *Spectrochimica Acta B*, Vol. 62, No. 2, 101–108.
30. Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Đuroković, M., Dropučić, K., Rađenović, A., Lužar Oberiter, B., Krizmanić, A. i Bajramović, M. (2018): Selenium, Sulphur, Trace Metal, and BTEX Levels in Soil, Water, and Lettuce from the Croatian Raša Bay Contaminated by Superhigh-Organic-Sulphur Coal, *Geosciences*, 8, 408.
31. Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A.L., Krivohlavek, A., Kniewald, G. i Dujmović, L. (2018): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water, and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal, *MGPB*, 53-62.
32. Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K., Kampić, Š. i Kniewald, G. (2018): Geochemistry of Croatian superhigh-organic-sulphur Raša coal, imported low-S coal, and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage, and mushroom specimens, *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, Vol 18, 1/2; 3-24.
33. Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T. i Mikac, I. (2016b): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash, *Science of the Total Environment*, Vol. 566, 306–319.
34. Medunić, G., Šabarić, J., Krivohlavek, A., Divjak, D., Rađenović, A., Kampić, Š. i Šeparović, A. (2016c): Sulphur and heavy metal pollution of the coal-based city soil (Labin, Croatia), *Goldschmidt Abstracts*, 2041.
35. Miko, S., Durn, G., Adamcová, R., Čović, M., Dubíková, M., Skalský, R. i Kapelj, S. (2003): Heavy metal distribution in karsts soils from Croatia and Slovakia. *Environmental Geology*, 45, 262-272.
36. Ming, H., He, WX., Lamb, D.T., Megharaj, M. i Naidu R. (2012): Bioavailability of lead in contaminated soil depends on the nature of bioreceptor, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78, 344-350.

37. Orem W, Gilmour C, Axelrad D, Krabbenhoft D, Scheidt D, Kalla P, McCormick P, Gabriel M i Aiken G. (2011): Sulfur in the South Florida ecosystem: distribution, sources, biogeochemistry, impacts and management for restoration. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2011;41:249–288. doi: 10.1080/10643389.2010.531201
38. Oreščanin, V., Barišić, D., Mikelić, L., Lovrenčić, I., Mačefat, M.R., Pavlović, G. i Lulić, S. (2005): The influence of fly and bottom ash deposition on the quality of Kaštela Bay sediments, *Environmental Geology*, Vol. 49, No. 1, 53–64.
39. Oreščanin, V., Kollar, R., Buben, K., Mikelić, I.L., Kollar, K., Kollar, M. i Medunić, G. (2012): Chemical and radiological characterization of fly and bottom ash landfill of the former sulfate pulp factory Plaški and its surroundings, *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol. 47, No. 11, 1592–1606.
40. Rađenović, A. (2004): Sumpor u ugljenu (Sulphur in coal, in Croatian), *Kemija u Industriji*, Vol. 53, No. 12, 557–565.
41. Reijonen, I., Metzler, M. i Hartikainen, H. (2016): Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: The underlying basis for risk assessment, *Environmental Pollution* Vol. 210, 371-379.
42. Reimann, C. i de Caritat, P. (1998): *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 398.
43. Saikia, B.K., Hower, J.C., Hood, M.M., Baruah, R., Dekaboruah, H.P., Boruah, R., Sharma, A. i Baruah, B.P. (2015): Petrological and biological studies on some fly and bottom ashes collected at different times from an Indian coal-based captive power plant, *Fuel*, Vol. 158, 572–581.
44. Shrift, A. (1964): A SELENIUM CYCLE IN NATURE?, *Nature*, 201, 1304-5
45. Singh, A.L., Singh, P.K., Singh, M.P. i Kumar, A. (2015): Environmentally sensitive major and trace elements in Indonesian coal and their geochemical significance, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 37, No. 17, 1836-1845.
46. Spears, D.A. i Martinez-Tarrazona, M.R. (2004): Trace elements in combustion residues from a UK power station, *Fuel*, Vol. 83, Nos. 17–18, 2265–2270.
47. Šegota, T., Filipčić, A. (1996): *Klimatologija za geografe. Školska knjiga*, Zagreb.
48. Wang, Q., Shen, W. i Ma, Z. (2000): Estimation of Mercury Emission from Coal Combustion in China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, 13, 2711-2713.

49. Wang, Q.-Y., Zhou, D.-M. i Cang l. (2014): Bioavailability of Soil Copper from Different Sources: Integrating Chemical Approaches with Biological Indicators, *Pedosphere* 24(1), 145–152.
50. Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J. and Sheng, C. (2003): Status of trace element emission in a coal combustion process: a review', *Fuel Processing Technology*, Vol. 85, Nos. 2–3, 215–237.
51. Yudovich, Y.E. and Ketris, M.P. (2006): Selenium in coal: a review, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 67, Nos. 1–2, 112–126.

Internet izvori:

<http://www.istra-istria.hr/>

www.istra.izmk.hr/userfiles/image/slike_istra/Hidrogeološka-karta.gif

<https://shop.skolskaknjiga.hr/>

<http://www.inchem.org/#/search>

